

без натяжения. При больших обжатиях  $\Delta h$  разница между значениями  $\gamma$  в случае прокатки без натяжения и с натяжением больше, чем при малых обжатиях. Однако общим для обоих случаев остается то, что значения  $\gamma$  при любых обжатиях всегда больше нуля. Из этого следует, что в рассмотренном интервале значений уширения  $\Delta B$  возможно совмещение периодической прокатки полос с изменяющейся по длине толщиной и процесса калибровки их ширины в неприводных роликах.

#### ВЫВОДЫ

1. Описан способ устранения уширения полосовых заготовок после каждого прохода в валках с изменяющимся зазором между ними.
2. Проведено решение для определения напряжения в случае волочения прокатываемой полосы в неприводных роликах.

3. Представлено решение для определения значений критического угла в случае прокатки полос переменной толщины с натяжением при неизменной величине обжатия  $\Delta h$  по длине, но с изменяющимся отношением  $R/h$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Громов, И. П. Теория обработки металлов давлением / И. П. Громов. – М.: Metallurgy, 1978. – 360 с.
2. Целиков, А. И. Теория продольной прокатки / А. И. Целиков, Г. С. Никитин, С. Е. Рокотян. – М.: Metallurgy, 1980. – 319 с.
3. Перлин, И. Л. Теория волочения / И. Л. Перлин, М. З. Ерманок. – М.: Metallurgy, 1971. – 448 с.
4. Анурьев, В. И. Справочник конструктора машиностроителя / В. И. Анурьев. – М.: Машиностроение, 1980. – Т. 1. – 728 с.

Поступила 22.02.2008

УДК 621.762.001, 621.793.18

## ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ КАРБИДОВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ДИФФУЗИОННЫХ СЛОЯХ, ОБРАЗОВАННЫХ НА ТВЕРДОМ СПЛАВЕ

*Кандидаты техн. наук ШМАТОВ А. А., ПОБЕРЕЖНЫЙ С. В.*

*Белорусский национальный технический университет,  
ГНУ «Институт порошковой металлургии»*

Интерес к многокомпонентным карбидным покрытиям не случаен, поскольку сами карбиды обладают комплексом высоких физико-химических и механических свойств. Из практики применения карбидов известно, что чрезвычайно высокими свойствами обладают сложные карбидные системы, образованные при наличии взаимной растворимости карбидов или их изоморфной смесимости [1–3].

По определению Урусова, «изоморфизм – это свойство атомов различных химических элементов замещать друг друга в кристаллических структурах при условии близости размеров и характера химической связи, составляю-

щих кристалл единиц (атомов, ионов и их групп) [3]. Поэтому изоморфное замещение атомов является важным условием формирования «твердого раствора замещения» (ТРЗ). Термины «твердый раствор замещения» и «изоморфизм» очень близкие и отражают два подхода к тому же явлению – физико-химический и кристаллохимический.

Согласно классификации двойных карбидных систем по взаимной растворимости [1] и данным [2, 4, 5] двойные системы карбидов Ti, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Fe можно систематизировать следующим образом (табл. 1). Из табл. 1 видно, что определяющим условием благопри-

ятного изоморфного замещения атомов карбидов считается размерный фактор, который подчиняется «правилу 15 %» Юм-Розери и Гольдшмидта [1, 4]. Однако в реальных условиях много исключений: возможен несовершенный изоморфизм, когда соотношение радиусов атомов (ионов) составляет 20–25 % и более; но нередко случаи невозможности изоморфного замещения разновалентных атомов, находящихся в различной координации даже при строгом соблюдении «правила 15 %» [5].

Таблица 1

Классификация систем карбидов по взаимной растворимости [1–5, 7]

Системы с полной растворимостью	Системы с ограниченной растворимостью	Системы с отсутствием растворимости
TiC–VC TiC–NbC VC–NbC VC–MoC (кубич) Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> –Mn <sub>23</sub> C <sub>6</sub> Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> –Mn <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	TiC–Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> TiC–MoC(Mo <sub>2</sub> C) VC–Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> (Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> ) VC–MoC(некубич) NbC–Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> (Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> ) VC–Mn <sub>a</sub> C <sub>b</sub> VC–Fe <sub>3</sub> C Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> –Mn <sub>a</sub> C <sub>b</sub> Cr <sub>a</sub> C <sub>b</sub> –Fe <sub>3</sub> C	TiC–Mn <sub>a</sub> C <sub>b</sub> TiC–Fe <sub>3</sub> C MoC(Mo <sub>2</sub> C)– –Mn <sub>a</sub> C <sub>b</sub> MoC(Mo <sub>2</sub> C)–Fe <sub>3</sub> C NbC–Fe <sub>3</sub> C NbC–Mn <sub>a</sub> C <sub>b</sub>
Отношение атомных радиусов металлов		
RMe <sub>1</sub> /RMe <sub>2</sub> = = 1,0 ± 0,1	RMe <sub>1</sub> /RMe <sub>2</sub> = = 1,0 ± 0,15	RMe <sub>1</sub> /RMe <sub>2</sub> = = 1,0 ± 0,30

В [6] показано, что растворимость в сложных карбидных системах можно также оценивать величиной энергии упругой деформации, возникающей при растворении в карбиде атомов другого металла. Эта энергии увеличивается по мере замещения одного вида атомов другим, достигая максимума, как правило, при соотношении исходных компонентов, близком к эквимольному (ZrC–VC, HfC–VC).

В [7] определены условия образования непрерывных твердых растворов замещения. К основным условиям относятся: одинаковый тип кристаллического строения с близкими значениями периодов решеток, одинаковый тип химической связи в этих соединениях, небольшое различие атомных радиусов, одинаковый стехиометрический состав. Г. В. Самсонов добавляет к ним еще два условия: одинаковый тип координации (4) близкие значения SWACK-*d*<sup>f</sup> металлических компонентов [2, 8]. Согласно теории конфигурационной локализации ва-

лентных электронов (КЛВЭ) способность карбидов металлов IV группы неограниченно растворять карбиды металлов V группы и многие карбиды металлов VI группы объясняется значительным «резервом» донорной способности атомов металлов IV группы, не позволяющим дестабилизировать *sp*<sup>3</sup>-конфигурации углерода. Поскольку донорная способность переходных металлов уменьшается по мере перехода от IV к VII группе периодической системы элементов, карбиды металлов V группы способны растворять меньшее количество карбидов, нежели карбиды металлов IV группы. Растворимость же карбидов металлов IV и V групп в карбидах металлов VIA и VIIA групп оказывается низкой или равной нулю из-за резкой стабилизации *sp*<sup>3</sup>-конфигураций углерода и соответствующей перестройки решетки.

Многокомпонентные диффузионные карбидные покрытия на твердых сплавах пока мало изучены. Причем двухкомпонентным диффузионным карбидным слоям посвящено наибольшее число работ [9–12], в то время как по трехкомпонентным карбидным покрытиям на твердых сплавах практически не проведено никаких исследований, за некоторым исключением [13–17]. Структурные аспекты взаимной растворимости карбидов, входящих в состав многокомпонентных диффузионных слоев, рассмотрены лишь в нескольких работах [16, 17].

В настоящей работе для получения двух- и трехкомпонентных диффузионных карбидных покрытий на твердых сплавах применили наиболее простой и недорогой метод химико-термической обработки (ХТО) с использованием герметичных контейнеров [18]. Этот метод позволяет сформировать на твердом сплаве диффузионные покрытия, состоящие из нескольких карбидов: переменного состава и сложнелегированных [16, 17]. Современные способы нанесения защитных покрытий (PVD и CVD процессы, магнетронный способ распыления и др.) позволяют получать многослойные и многокомпонентные карбидные покрытия на рабочей поверхности твердосплавного инструмента. Однако из-за технологических особенностей этих процессов можно осаждать одновременно карбиды только одного и редко двух типов, поэтому для изучения вопроса взаимной

растворимости двух и более карбидов указанные способы не совсем приемлемы [19].

В [17] проведен сравнительный анализ морфологии, кристаллической структуры, химического и фазового состава карбидных слоев, полученных при оптимальном диффузионном насыщении твердого сплава несколькими карбидообразующими элементами в системах на основе Cr–Ti–Mo и Cr–V–Nb. Однако этих данных (только по двум карбидным системам) недостаточно, чтобы иметь более обобщенное суждение в вопросе взаимной растворимости карбидов в многокомпонентных диффузионных покрытиях.

В настоящей работе поставлены следующие задачи: оптимизировать процессы насыщения твердого сплава карбидообразующими металлами в системах: Cr–Ti–V, Cr–V–Mo, Cr–Ti–Mo и Cr–V–Nb; провести сравнительный анализ кристаллохимической структуры, фазового и химического составов оптимизированных трехкомпонентных диффузионных карбидных слоев; установить взаимосвязь между природой, характером взаимодействия карбидов диффузионного слоя и режущими свойствами твердых сплавов.

Из-за большого объема поставленных задач в данной работе ограничили исследованиями покрытий только на одном типе твердого сплава – T15K6.

**Объекты и методика исследований.** Одно-, двух- и трехкомпонентные карбидные покрытия в системах на основе карбидообразующих элементов Cr–Ti–V, Cr–V–Mo, Cr–Ti–Mo и Cr–V–Nb были получены на твердом сплаве T15K6 (79 % WC, 15 % TiC и 6 % Co) высокотемпературным методом ХТО. Твердосплавные образцы помещали в контейнер из жаропрочной стали, заполненный специально приготовленной порошковой насыщающей смесью, которую герметично защищали плавким затвором. Затем контейнер с образцами был загружен в электрическую печь, разогретую до температуры 1100 °С, где выдерживали в течение 6 ч.

Насыщающую смесь получали методом алюминотермии путем восстановления оксидов металлов алюминием в порошковых смесях следующего состава, мас. %: 98 % (50 %  $Al_2O_3$  + 35 %  $Me_xO_y$  + 15 % Al) + 1 %  $NH_4Cl$ , где оксиды  $Me_xO_y$  =  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $Nb_2O_5$

являлись поставщиками карбидообразующих металлов. Предварительно восстановленную смесь размалывали и просеивали. Когда в нее дополнительно добавляли активатор (2 %  $NH_4Cl$ ), смесь для ХТО была готова к употреблению.

Структуру и фазовый состав карбидных покрытий изучали методами микроструктурного, дюротрического, рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов. Испытания на износостойкость твердосплавных режущих пластин T15K6 с карбидными покрытиями проводили путем токарной обработки низколегированной конструкционной стали 40X (0,4 % C, 1 % Cr) при следующих условиях резания: скорость резания – 100 м/мин, подача – 0,2 мм/об, глубина резания – 1 мм. Показатель относительной износостойкости карбидных покрытий определяли по формуле  $K_w = t_1/t_2$ , где  $t_1$  – время работы твердосплавных режущих пластин без покрытий при критериальном значении лунки износа 0,8 мм;  $t_2$  – то же пластин с покрытиями при критериальном значении лунки износа 0,5 мм.

Оптимизацию составов насыщающих смесей по износостойкости твердых сплавов осуществляли методом математического симплекс-планирования на основании 19 экспериментальных опытов в каждой из четырех систем Cr–Ti–V, Cr–V–Mo, Cr–Ti–Mo и Cr–V–Nb для твердого сплава T15K6 [20]. На основании рассчитанных с помощью ЭВМ математических моделей были построены диаграммы «состав – свойство» для исследуемых карбидных систем.

**Результаты исследований.** ХТО твердого сплава T15K6 в алюминотермических порошковых средах из оксидов металлов проводили в соответствии матрицей планирования, составленной при оптимизации карбидных слоев по износостойкости в трехкомпонентных системах на основе Cr–Ti–V, Cr–V–Mo, Cr–Ti–Mo и Cr–V–Nb [20]. Сравнительные данные по износостойкости, микротвердости и толщине карбидных покрытий, полученных на твердом сплаве T15K6 в соответствии с матрицей планирования в указанных четырех системах, представлены в табл. 2, 3. Согласно примененному методу симплекс-планирования параметром оптимизации  $y$  являлась износостойкость карбидных слоев, а в качестве независимых переменных взяты оксиды карбидообразующих

щих элементов, например  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $x_1$ ),  $\text{TiO}_2$  ( $x_2$ ),  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $x_3$ ), для Cr–Ti–V системы и т. д. Причем сумма оксидов металлов  $\text{Me}_x\text{O}_y$  в порошковой смеси, содержащей 98 % (50 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 35 %  $\text{Me}_x\text{O}_y$  + 15 % Al) + 2 %  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , была по-

стоянной, например сумма  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  +  $\text{TiO}_2$  +  $\text{V}_2\text{O}_5$  в Cr–Ti–V системе равна 100 % (или 1 в доле-вом соотношении). Геометрическая интерпретация полученных данных (табл. 2, 3) представлена на рис. 1, 2.

Таблица 2

Результаты исследования толщины и свойств диффузионных карбидных слоев на твердом сплаве T15K6 для Cr–Ti–V и Cr–V–Mo систем

Состав активной части смеси, доли единицы			Микротвердость слоя $H_{\mu}$ , МПа	Относительная износостойкость слоя $K_w$	Толщина карбидной зоны, мкм
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{V}_2\text{O}_5$			
1	0	0	15000	2,0	10
3/4	1/4	0	18100	2,2	8
1/2	1/2	0	21400	2,6	5
1/4	3/4	0	19000	2,0	7
0	1	0	14000	2,2	7*
0	3/4	1/4	20600	2,8	6
0	1/2	1/2	23000	3,1	5
0	1/4	3/4	20600	3,0	4
0	0	1	17000	2,8	5
1/4	0	3/4	19000	2,6	6
1/2	0	1/2	21400	2,7	4
3/4	0	1/4	19000	2,3	7
1/2	1/4	1/4	29000	2,7	7
1/4	1/2	1/4	31000	4,4	4
1/4	1/4	1/2	30000	3,4	5
1/3	1/3	1/3	32000	4,0	5
3/4	1/8	1/8	18000	1,7	10
1/8	3/4	1/8	18000	2,8	5
1/8	1/8	3/4	18000	2,8	7

Состав активной части смеси, доли единицы			Микротвердость слоя $H_{\mu}$ , МПа	Относительная износостойкость слоя $K_w$	Толщина карбидной зоны, мкм
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{MoO}_3$			
1	0	0	15000	2,0	10
3/4	1/4	0	19000	2,3	7
1/2	1/2	0	21400	2,7	4
1/4	3/4	0	19000	2,6	6
0	1	0	17000	2,8	5
0	3/4	1/4	17400	2,8	5
0	1/2	1/2	15300	2,0	4
0	1/4	3/4	13200	1,2	6
0	0	1	–	1,0	–**
1/4	0	3/4	15000	2,0	4
1/2	0	1/2	17400	2,6	4
3/4	0	1/4	19200	2,4	7
1/2	1/4	1/4	28000	5,0	6
1/4	1/2	1/4	32500	6,6	4
1/4	1/4	1/2	33000	6,5	3
1/3	1/3	1/3	32000	6,5	4
3/4	1/8	1/8	15000	2,0	10
1/8	3/4	1/8	18000	2,0	6
1/8	1/8	3/4	11000	1,2	7

Таблица 3

Результаты исследования толщины и свойств диффузионных карбидных слоев на твердом сплаве T15K6 для Cr–Ti–Mo и Cr–V–Nb систем

Состав активной части смеси, доли единицы			Микротвердость слоя $H_{\mu}$ , МПа	Относительная износостойкость слоя $K_w$	Толщина карбидной зоны, мкм
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{MoO}_3$			
1	0	0	15000	2,0	10
3/4	1/4	0	18100	2,2	8
1/2	1/2	0	21400	2,6	5
1/4	3/4	0	19000	2,0	7
0	1	0	14000	2,2	7*
0	3/4	1/4	17400	2,4	7
0	1/2	1/2	18300	1,5	5
0	1/4	3/4	13200	1,2	4
0	0	1	–	1,0	–**
1/4	0	3/4	15000	2,0	4
1/2	0	1/2	17400	2,6	4
3/4	0	1/4	19200	2,4	7
1/2	1/4	1/4	28000	3,0	8
1/4	1/2	1/4	32500	6,2	5
1/4	1/4	1/2	33000	6,2	4
1/3	1/3	1/3	33000	5,1	4
3/4	1/8	1/8	17000	1,5	10
1/8	3/4	1/8	19000	3,1	5
1/8	1/8	3/4	14000	3,0	6

Состав активной части смеси, доли единицы			Микротвердость слоя $H_{\mu}$ , МПа	Относительная износостойкость слоя $K_w$	Толщина карбидной зоны, мкм
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$			
1	0	0	15000	2,0	10
3/4	1/4	0	19000	2,3	7
1/2	1/2	0	21400	2,7	4
1/4	3/4	0	19000	2,6	6
0	1	0	17000	2,8	5
0	3/4	1/4	23600	2,4	8
0	1/2	1/2	22000	3,0	4
0	1/4	3/4	20000	2,6	6
0	0	1	16500	2,3	7
1/4	0	3/4	21000	2,4	7
1/2	0	1/2	20000	2,7	8
3/4	0	1/4	19000	2,3	10
1/2	1/4	1/4	23600	3,4	5
1/4	1/2	1/4	32000	5,5	4
1/4	1/4	1/2	32500	5,5	4
1/3	1/3	1/3	32000	5,0	4
3/4	1/8	1/8	18000	1,8	10
1/8	3/4	1/8	18000	2,2	7
1/8	1/8	3/4	22500	2,0	7

\* Формируется диффузионный слой из интерметаллида  $\text{TiAl}_3$  с включениями TiC.

\*\* При молибденировании зона карбидов в диффузионном слое отсутствует.

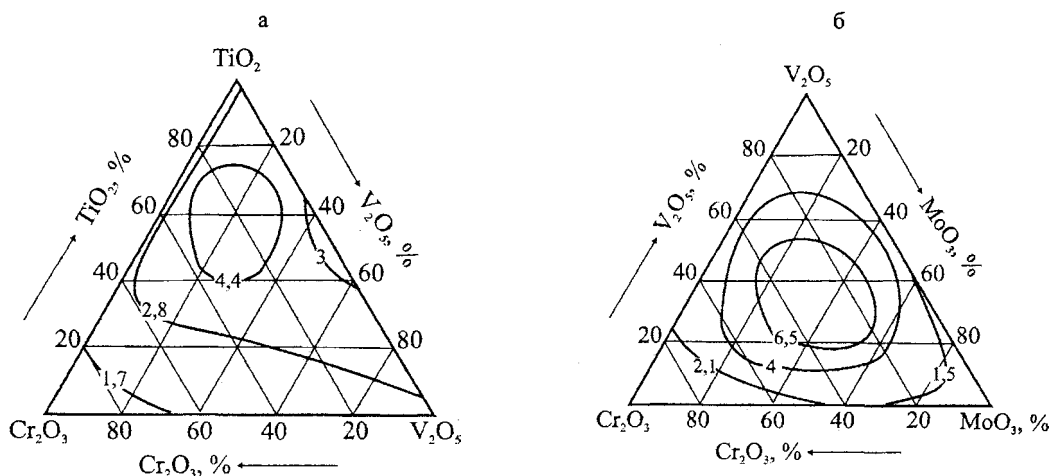


Рис. 1. Зависимость относительной износостойкости карбидных слоев на твердом сплаве Т15К6 от состава насыщающей смеси в системах на основе: а – Cr–Ti–V; б – Cr–V–Mo

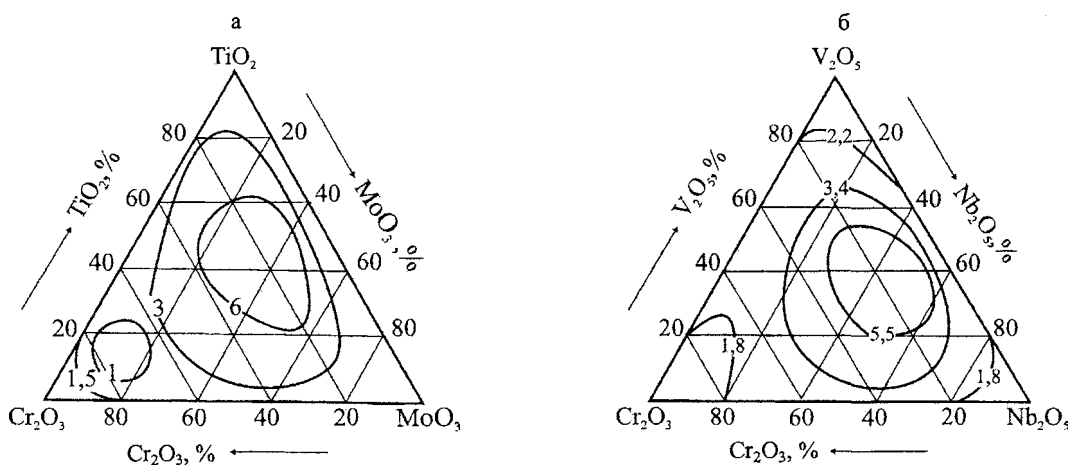


Рис. 2. Зависимость относительной износостойкости карбидных слоев на твердом сплаве Т15К6 от состава насыщающей смеси в системах на основе: а – Cr–Ti–Mo; б – Cr–V–Nb

В результате оптимизации в каждой из исследуемых карбидных систем выявлена одна область оптимальных составов активных компонентов порошковых сред, ХТО в которой твердого сплава Т15К6 повышает его износостойкость в 4,4–6,6 раза, а микротвердость – выше 32000 МПа (рис. 1, 2). Для изучения вопроса, связанного с взаимной растворимостью карбидов, входящих в состав трехкомпонентных Cr–Ti–V, Cr–V–Mo, Cr–Ti–Mo и Cr–V–Nb диффузионных слоев, выбраны четыре оптимизированных по износостойкости покрытия. Они получены при соотношении оксидов в смеси: 50 % TiO<sub>2</sub> + 25 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 25 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 50 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 25 % MoO<sub>3</sub> + 25 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 50 % TiO<sub>2</sub> + 25 % MoO<sub>3</sub> + 25 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 50 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 25 % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 25 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Данные по химическому, фазовому составу указанных карбидных покрытий и измене-

ния параметров решетки образуемых карбидных фаз приведены в табл. 4.

Микроструктуры оптимизированных Cr–Ti–V, Cr–V–Mo, Cr–Ti–Mo и Cr–V–Nb карбидных диффузионных слоев представлены на рис. 3.

Как видно из табл. 2–4 и рис. 3, максимальные показатели износостойкости твердого сплава Т15К6 достигаются при формировании сплошных Cr–Ti–V, Cr–V–Mo, Cr–Ti–Mo и Cr–V–Nb диффузионных слоев с гетерогенной структурой на основе карбидов одного, двух или трех насыщаемых металлов, а оптимальная толщина карбидных слоев составляет 4–5 мкм.

Причем в оптимизированных диффузионных слоях преобладают (более 50 %) сложнлегированные карбиды титана, ниобия и хрома (карбиды металлов IV–VI групп), высокое содержание которых в покрытиях не всегда соответствует большему содержанию оксидов этих металлов в насыщающей смеси.

Научный интерес представляют результаты микрорентгеноспектрального анализа (рис. 4–6)

исследованных карбидных покрытий, полученных в оптимальных составах насыщающих смесей.

Таблица 4

Структурный, химический и фазовый анализы оптимизированных трехкомпонентных карбидных слоев, полученных на твердом сплаве T15K6

Химический состав покрытия, %			Фаза	Параметры решетки, нм						Состав фазы
Cr	Ti	V		a		b		c		
				опыт.	табл.	опыт.	табл.	опыт.	табл.	
Насыщение Cr + Ti + V (50 % TiO <sub>2</sub> : 25 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 25 % Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )										
7	72	8	TiC	0,43095	0,4328	–	–	–	–	[Ti <sub>94</sub> (Cr,Mo) <sub>6</sub> ]C
			Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	1,06710	1,0660	–	–	–	–	[Cr <sub>99</sub> Ti <sub>1</sub> ] <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
			Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	0,55765	0,5545	0,28287	0,2830	1,1486	1,1470	[Cr <sub>98</sub> (Ti,V) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> C <sub>2</sub>
Cr	V	Mo	a		b		c			
			опыт.	табл.	опыт.	табл.	опыт.	табл.		
Насыщение Cr + V + Mo (50 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 25 % MoO <sub>3</sub> : 25 % Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )										
75	17	3	VC	0,41437	0,41655	–	–	–	–	VC <sub>0,78</sub>
			Mo <sub>2</sub> C	0,29346	0,30120	–	–	0,48639	0,47360	[Mo <sub>70</sub> (Cr,V) <sub>30</sub> ] <sub>2</sub> C
			Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	1,05733	1,0660	–	–	–	–	Cr <sub>23</sub> C <sub>5,86</sub>
			Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	0,54824	0,5545	0,29752	0,2830	1,15907	1,1470	[Cr <sub>81</sub> (V,Mo) <sub>19</sub> ] <sub>3</sub> C <sub>2</sub>
Cr	Ti	Mo	a		b		c			
			опыт.	табл.	опыт.	табл.	опыт.	табл.		
Насыщение Cr + Ti + Mo (50 % TiO <sub>2</sub> : 25 % MoO <sub>3</sub> : 25 % Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )										
7	81	6	TiC	0,43168	0,4328	–	–	–	–	[Ti <sub>96</sub> (Cr,Mo) <sub>4</sub> ]C
			MoC	0,2856	0,3010	–	–	1,3724	1,4630	[Mo <sub>77</sub> Ti <sub>23</sub> ]C
			Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	1,06367	1,0660	–	–	–	–	Cr <sub>23</sub> C <sub>5,94</sub>
			Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	0,55441	0,5545	0,28341	0,2830	1,1517	1,1470	[Cr <sub>98</sub> (Ti,Mo) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> C <sub>2</sub>
Cr	V	Nb	a		b		c			
			опыт.	табл.	опыт.	табл.	опыт.	табл.		
Насыщение Cr + V + Nb (50 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 25 % Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 25 % Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )										
20	20	50	VC	0,41119	0,41655	–	–	–	–	VC <sub>0,7</sub>
			NbC	0,44198	0,44707	–	–	–	–	[Nb <sub>82</sub> Cr <sub>18</sub> ]C
			Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	1,06285	1,0660	–	–	–	–	[Cr <sub>80</sub> V <sub>20</sub> ] <sub>23</sub> C <sub>6</sub>

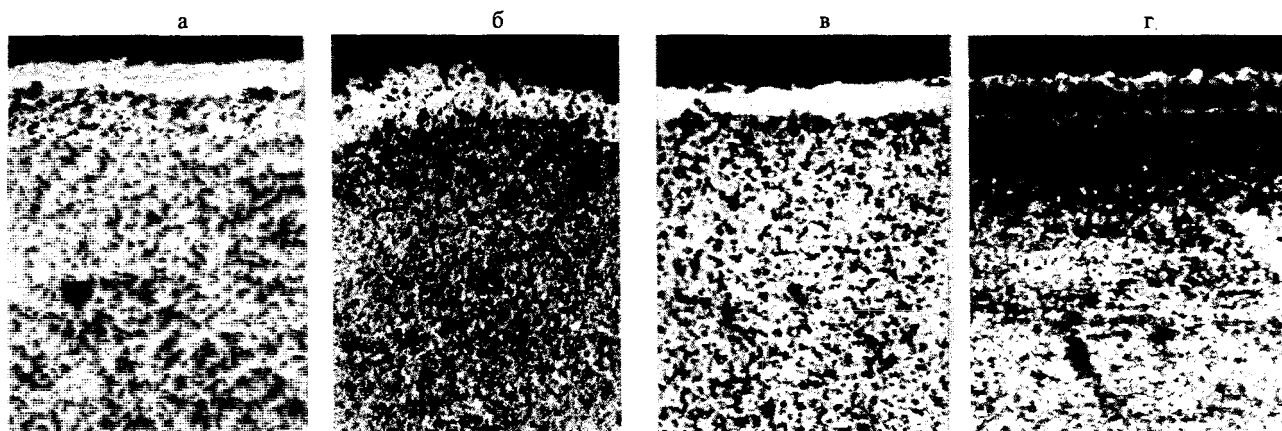


Рис. 3. Микроструктуры оптимизированных карбидных слоев на твердом сплаве T15K6, полученных при T = 1100 °C и τ = 6 ч (×320). Составы насыщающих смесей по основным компонентам: а – 50 % TiO<sub>2</sub> + 25 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 25 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; б – 50 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 25 % MoO<sub>3</sub> + 25 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; в – 50 % TiO<sub>2</sub> + 25 % MoO<sub>3</sub> + 25 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; г – 50 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 25 % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 25 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

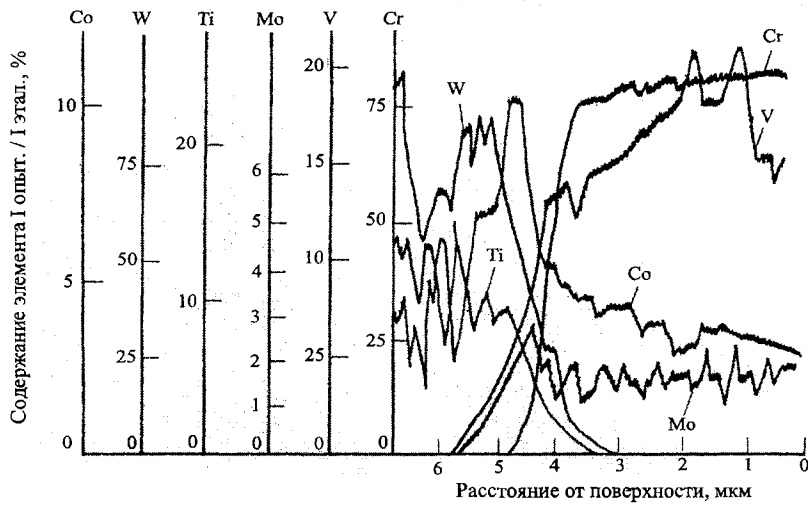


Рис. 4. Распределение элементов в диффузионном слое на твердом сплаве Т15К6, полученном при  $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\tau = 6\text{ ч}$  ( $\times 240$ ). Состав насыщающей смеси по основным компонентам 50 %  $\text{V}_2\text{O}_5 + 25\text{ \% MoO}_3 + 25\text{ \% Cr}_2\text{O}_3$

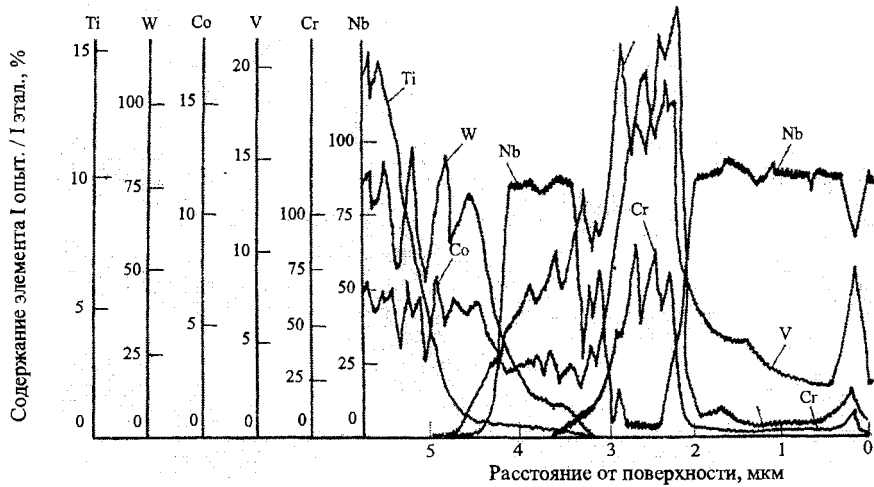


Рис. 5. Распределение элементов в диффузионном слое на твердом сплаве Т15К6, полученном при  $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\tau = 6\text{ ч}$  ( $\times 240$ ). Состав насыщающей смеси по основным компонентам 50 %  $\text{V}_2\text{O}_5 + 25\text{ \% Nb}_2\text{O}_5 + 25\text{ \% Cr}_2\text{O}_3$

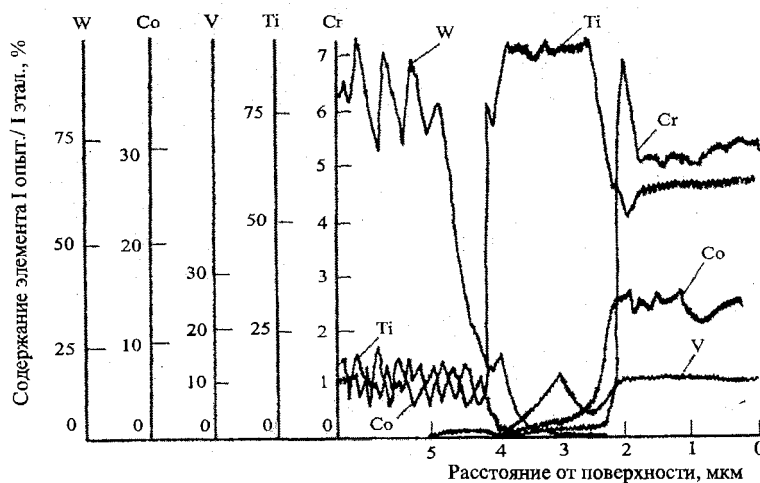


Рис. 6. Распределение элементов в диффузионном слое на твердом сплаве Т15К6, полученном при  $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\tau = 6\text{ ч}$  ( $\times 240$ ). Состав насыщающей смеси по основным компонентам 50 %  $\text{TiO}_2 + 25\text{ \% V}_2\text{O}_5 + 25\text{ \% Cr}_2\text{O}_3$

Концентрационное распределение элементов по сечению четырех диффузионных слоев (рис. 4–7) показало, что карбидные покрытия содержат все насыщающие элементы.

Отмечено, что диффузионные Cr–Ti–V и Cr–Ti–Mo покрытия, полученные в смесях на основе титана, преимущественно (более 60 %) состоят из комплексного карбида титана, содержание легирующих элементов (Cr, Mo, V) в котором меняется незначительно (2–10 %) по толщине карбидного слоя. В равновесных условиях карбиды титана, обладая высокой донорской способностью атомов металлов IV группы, могут растворять гораздо большее количество легирующих элементов. Однако процессы образования многокомпонентных и многофазовых карбидных покрытий осуществляются в неравновесных условиях и имеют сложную природу в результате диффузионного взаимодействия насыщающих карбидообразующих металлов с углеродом, взятым из карбидов, входящих в состав твердого сплава, взаимного влияния насыщающих элементов и других причин. В силу своей физической природы карбид титана обладает наиболее высокими показателями механических свойств, но даже незначительное легирование его другими металлами согласно теории локализации валентных электронов способно дополнительно стабилизировать  $sp^3$ -конфигурации углерода и обеспечить пик свойств [2, 8]. Это подтверждается более высокими показателями микротвердости и износостойкости трехкомпонентных

Cr–Ti–V, Cr–Ti–Mo покрытий по сравнению с однокомпонентными.

Напротив, при насыщении твердого сплава в Cr + V + Mo смеси с преобладанием ванадия (50 %  $V_2O_5$ ) формируется покрытие с большим содержанием (более 75 %) комплексных карбидов хрома, легированных значительно (до 20 %) ванадием и незначительно (2–3 %) молибденом. При насыщении твердого сплава в Cr + V + Nb смеси с преобладанием ванадия (50 %  $V_2O_5$ ) на его поверхности поочередно синтезируется большое количество (до 80 %) комплексных карбидов хрома или ниобия, сильно легированных (до 20 %) ванадием или хромом соответственно. Содержание всех насыщающих элементов в обоих случаях меняется по толщине карбидного слоя. Следует отметить, что в равновесных условиях карбиды ванадия обладают высокой донорской способностью атомов металлов V группы и могут значительно растворять металлы V–VI групп. Однако в полученных диффузионных покрытиях этого не наблюдается (табл. 4). По-видимому, последнее связано с преимущественным зародышеобразованием карбидов хрома или ниобия в присутствии карбида ванадия (с простой кристаллической структурой и дефицитом по углероду), положительным влиянием ванадия на диффузионную подвижность других насыщающих элементов и углерода и другими причинами, влияющими на неравновесный процесс комплексообразования сложных карбидов при ХТО.

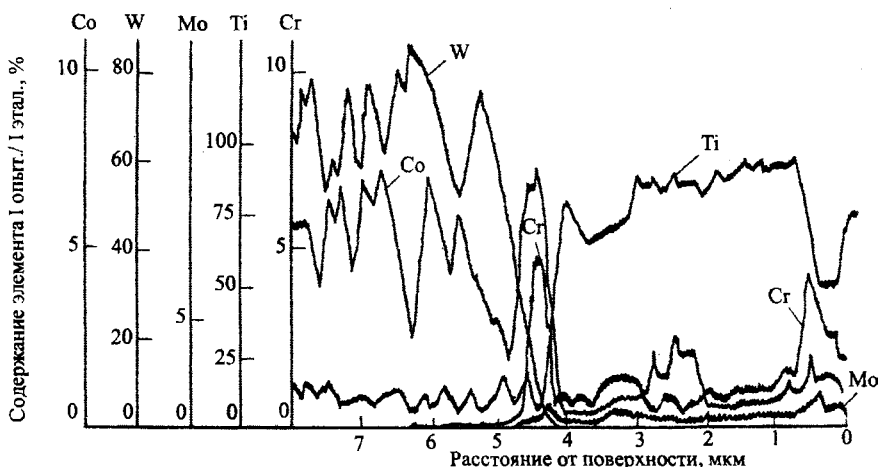


Рис. 7. Распределение элементов в диффузионном слое на твердом сплаве T15K6, полученном при  $T = 1100\text{ }^\circ\text{C}$  и  $\tau = 6\text{ ч}$  ( $\times 240$ ). Состав насыщающей смеси по основным компонентам 50 %  $TiO_2$  + 25 %  $MoO_3$  + 25 %  $Cr_2O_3$



Обобщая вышесказанное, можно сделать вывод, о том что более высокие режущие свойства Cr–V–Mo и Cr–V–Nb покрытий, по сравнению с однокомпонентными, обусловлены главным образом образованием в диффузионном слое твердых растворов замещения на базе карбидов хрома в первом случае и карбидов хрома и ниобия во втором случае. Хотя карбиды ниобия, и особенно хрома, как карбиды металлов V и VI групп, уступают по механическим свойствам карбидам IV группы, в результате значительного легирования их другими элементами при ХТО твердого сплава достигаются свойства покрытий на их основе такие же высокие, как и покрытий на основе карбида титана. Например, твердость нелегированных карбидов хрома (15000 МПа) при хромировании и карбидов ниобия (16500 МПа) при ниобировании возрастает до 32000–32500 МПа при совместном насыщении твердого сплава Cr + V + Mo и Cr + V + Nb и т. д.

#### ВЫВОДЫ

1. В результате оптимизации процессов получения многокомпонентных карбидных слоев в системах на основе Cr–Ti–V, Cr–V–Mo, Cr–Ti–Mo и Cr–V–Nb выбраны оптимальные составы насыщающих смесей, обеспечивающие повышение износостойкости твердого сплава в 4,4–6,6 раза и увеличение его микротвердости до 32000–33000 МПа. Отмечено, что трехкомпонентные диффузионные карбидные слои превосходят по износостойкости одно- и двухкомпонентные. Оптимальное насыщение твердого сплава тремя карбидообразующими элементами позволяет повысить его работоспособность по сравнению с однокомпонентным (Cr, Ti, V, Nb) в 2,2–3,1 раза.

2. Показано, что более высокая износостойкость трехкомпонентных диффузионных карбидных покрытий на твердом сплаве по сравнению с однокомпонентными достигается за счет формирования гетерогенной структуры на основе сложнелегированных карбидов металлов IV–VI групп, в которых растворены от 2 до 30 % одного или двух насыщающих элементов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гольдшмидт, Х. Дж. Сплавы внедрения / Х. Дж. Гольдшмидт. – М.: Мир, 1971. – 424 с.
2. Самсонов, Г. В. Физическое материаловедение карбидов / Г. В. Самсонов, Г. Ш. Упадхья, В. С. Нешпор. – Киев: Наук. думка, 1974. – 456 с.
3. Урусов, В. С. Теория изоморфной смесимости / В. С. Урусов. – М.: Наука, 1977. – 253 с.

4. Юм-Розери, В. Введение в физическое материаловедение / В. Юм-Розери. – М.: Metallurgia, 1965. – 204 с.
5. Макаров, Е. С. Изоморфизм атомов в кристаллах / Е. С. Макаров. – М.: Атомиздат, 1973. – 288 с.
6. Гусев, А. И. Энергия упругой деформации кристаллической решетки при образовании твердых растворов карбидов и нитридов переходных металлов / А. И. Гусев, Г. И. Швейкин // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1976. – № 8. – С. 1565–1570.
7. Корнилов, И. И. Металлиды и взаимодействие между ними / И. И. Корнилов. – М.: Наука, 1964. – 192 с.
8. Самсонов, Г. В. Конфигурационная модель вещества / Г. В. Самсонов, И. Ф. Прядко, Л. Ф. Прядко. – Киев: Наук. думка, 1971. – 230 с.
9. Структура, фазовый состав износостойких покрытий (Ti, Zr)C, полученных магнетронным способом / О. В. Гусев [и др.] // Поверхностные слои, точность и эксплуатационные свойства деталей машин: тез. докл. семин., Москва, 25 мая 1990 г. – М., 1990. – С. 36.
10. Громов, Ю. Н. Хромотитанирование порошковых твердых сплавов / Ю. Н. Громов, Н. Я. Кудрявцева, В. В. Котляров // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1990. – № 10. – С. 40–41.
11. Ленская, Т. Г. Диффузионное взаимодействие в системе твердый сплав с покрытием – обрабатываемый материал / Т. Г. Ленская // Исследование твердых сплавов / ВНИИТС. – М., 1991. – С. 151–155.
12. Хижняк, В. Г. Нанесение защитных покрытий на безвольфрамовые твердые сплавы / В. Г. Хижняк, М. В. Карпец, В. Ю. Долгих // Порошковая металлургия (Киев). – 2003. – № 9. – С. 118–123.
13. Хижняк, В. Г. Нанесение карбидных покрытий на безвольфрамовые твердые сплавы / В. Г. Хижняк, В. Ю. Долгих, В. И. Король // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2002. – № 1. – С. 75–76.
14. Громов, Ю. Н. Химико-термическая обработка сталей и сплавов / Ю. Н. Громов, Н. Я. Кудрявцева, В. А. Котофеев // Химические методы обработки поверхности неорганических материалов: тез. докл. 3-го Всекозн. семинара, Москва, 23–24 мая 1991 г. – М., 1991. – С. 44.
15. Шматов, А. А. Многокомпонентное диффузионное насыщение твердых сплавов карбидообразующими металлами / А. А. Шматов, С. В. Побережный // Порошковая металлургия. – 2007. – № 30. – С. 252–257.
16. Шматов, А. А. Структура и фазовый состав диффузионных Cr–Ti–Mo карбидных слоев на твердом сплаве / А. А. Шматов, С. В. Побережный // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2007. – № 4. – С. 17–22.
17. Шматов, А. А. Сопrotивляемость изнашиванию диффузионных Cr–Ti–Mo и Cr–V–Nb карбидных слоев, полученных на твердом сплаве / А. А. Шматов, С. В. Побережный // Сварка и родственные технологии. – 2007. – № 9. – С. 15–23.
18. Многокомпонентные диффузионные карбидные покрытия на железуглеродистых сплавах / Л. Г. Воропнин [и др.]. – Минск: БНТУ, 2007. – 470 с.
19. Hocking, M. G. Metallic and Ceramic Coatings. Production, Properties and Applications / M. G. Hocking, V. Vasantasree, P. S. Sidky. – London, New York, 2000. – 518 p.
20. Новик, Ф. С. Математические методы планирования экспериментов в материаловедении. Раздел III / Ф. С. Новик. – М.: МиСИС, 1970. – 106 с.

Поступила 10.01.2008